

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-113326

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl.

C08L101/16

C08K 9/04

(21)Application number : 2001-308781

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.10.2001

(72)Inventor : KORI TOMOYUKI
IWASA KOICHIRO

(54) BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a biodegradable resin composition which exhibits biodegradability, has excellent mechanical strength such as modulus of elasticity, etc., excellent long-term durability and can finally be biodegraded.

SOLUTION: This biodegradable resin composition comprises 100 parts wt. of a water-insoluble biodegradable resin such as an aliphatic polyester, polyamino acid, polyamide/polyester copolymer, polypeptide, lignin, cellulose, etc., and 0.1-50 parts wt. of a phyllosilicate. The laminar silicate has ≥ 3 nm average interlayer distance of face (001) measured by wide-angle X-ray diffraction measurement method and a part or the whole of the phyllosilicate is dispersed in ≤ 5 layers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-113326

(P2003-113326A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003. 4. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 8 L 101/16	Z B P	C 0 8 L 101/16	Z B P 4 J 0 0 2
C 0 8 K 9/04		C 0 8 K 9/04	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-308781(P2001-308781)

(22) 出願日 平成13年10月4日 (2001. 10. 4)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 郡 伸之

京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 岩佐 航一郎

京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AB011 AD031 AH001 CF031
CF181 CL021 CL081 DJ006
DJ056 FA116 FB086 FD016

(54) 【発明の名称】 生分解性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 生分解性を示し、弾性率などの機械的強度に優れ、長期間の耐久性に優れ、最終的に生分解し得る生分解性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 脂肪族ポリエステル、ポリアミノ酸、ポリアミド/ポリエステル共重合体、ポリペプチド、リグニン及びセルロースなどの非水溶性生分解性樹脂100重量部と、層状珪酸塩0.1~50重量部とを含む、該層状珪酸塩は、広角X線回折測定法により測定された(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ一部もしくは全部が5層以下に分散されている層状珪酸塩である、生分解性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶性生分解性樹脂100重量部と、層状珪酸塩0.1～50重量部とを含み、前記層状珪酸塩が、広角X線回折測定法により測定された(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ一部もしくは全部が5層以下に分散されている層状珪酸塩であることを特徴とする生分解性樹脂組成物。

【請求項2】 前記非水溶性生分解性樹脂が、脂肪族ポリエステル、ポリアミノ酸、ポリアミド／ポリエステル共重合体、ポリペプチド、リグニン及びセルロースからなる群から選択された少なくとも1種またはこれらの誘導体である請求項1に記載の生分解性樹脂組成物。

【請求項3】 前記層状珪酸塩がモンモリロナイト及び／または膨潤性マイカである請求項1に記載の生分解性樹脂組成物。

【請求項4】 前記層状珪酸塩が、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオンにより前処理された層状珪酸塩であり、該層状珪酸塩の結晶側面の水酸基が、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子末端に有する化学物質で化学修飾されていることを特徴とする請求項1または2に記載の生分解性樹脂組成物。

【請求項5】 前記水酸基と化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基が、アルコキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシ基、水酸基、無水マレイン酸基、イソシアネート基及びアルデヒド基からなる群から選択された少なくとも1種である請求項4に記載の生分解性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水溶性生分解性樹脂と層状珪酸塩とを含む、生分解性樹脂組成物に関し、より詳細には、生分解速度が遅く、機械的強度に優れかつ熱的に安定な生分解性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、生分解性樹脂の機械物性、熱的特性、ガスバリアー性及び成形加工性などの性質を改善するために、生分解性樹脂に無機粒子を分散させる方法が種々試みられている。

【0003】 例えば、特開平9-169893号公報には、生分解性樹脂の一種である脂肪族ポリエステル樹脂と、層状珪酸塩とからなる脂肪族ポリエステル樹脂組成物が開示されており、ここでは、層状珪酸塩の配合により射出成型時の成形性が高められている。すなわち、結晶化速度を速くすることにより、成形時の成形安定性が確保されている。しかしながら、最終的に得られる成形体の強度、生分解性及び耐熱性が改善されるわけではない。

【0004】 また、特開2001-89646号公報では、平均粒径が1μm以下であり、有機化剤により有機化された層状粘度鉱物を生分解性樹脂中に分散させてな

る生分解性樹脂組成物が開示されており、ここでは、該組成物からなる材料の剛性が十分に高くなり、かつ生分解性速度も早くなるとされている。

【0005】 しかしながら、これらの方法では、生分解性樹脂組成物からなる構造物の剛性や成形性は確保されるものの、構造物の耐久性は十分でなかった。例えば、自然環境の下で長期間使用される構造物では、十分な耐久性が求められ、かつ最終的には生分解し得るものでなければならない。また、住宅部材や自動車部材などでは、長期間の耐久性が求められ、最終的にコンポストやメタン発酵などの微生物処理により環境負荷の少ない方法でリサイクルし得ることが求められている。さらに、ある種の食品容器のように、数回使用できる耐久性及び耐熱性が求められ、かつ最終的には微生物処理により処理される食品容器などにも上述した先行技術に記載の組成物からなる材料を用いることは困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上述した従来技術の現状に鑑み、機械的強度及び熱特性に優れ、生分解速度が適度に遅延され、十分な耐久性を発現し得る生分解性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る生分解性樹脂組成物は、非水溶性生分解性樹脂100重量部と、層状珪酸塩0.1～50重量部とを含み、前記層状珪酸塩が、広角X線回折測定法により測定された(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ一部もしくは全部が5層以下に分散されている層状珪酸塩であることを特徴とする。

【0008】 本発明の特定の局面では、上記非水溶性生分解性樹脂が、脂肪族ポリエステル、ポリアミノ酸、ポリアミド／ポリエステル共重合体、ポリペプチド、リグニン及びセルロースからなる群から選択された少なくとも1種またはこれらの誘導体である。

【0009】 本発明においては、上記層状珪酸塩としては、好ましくは、モンモリロナイト及び／または膨潤性マイカが用いられる。本発明の他の特定の局面では、前記層状珪酸塩が、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオンにより前処理された層状珪酸塩であり、該層状珪酸塩の結晶側面の水酸基が、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子末端に有する化学物質で化学修飾されている。

【0010】 本発明のより限定的な局面では、前記水酸基と化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基が、アルコキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシ基、水酸基、無水マレイン酸基、イソシアネート基及びアルデヒド基からなる群から選択された少なくとも1種である。

【0011】 以下、本発明の詳細を説明する。本発明において、用いられる層状珪酸塩とは、層間に交換性陽イ

オンを有する珪酸塩鉱物を意味する。層状珪酸塩では、通常、厚さが約1 nm、平均アスペクト比が約20～200程度の微細な薄片状結晶がイオン結合により凝集されている。

【0012】層状珪酸塩の種類は特に限定されず、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バイデライト、ステブンスサイトもしくはノントロナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、パーミキュライト、ハロイサイト、及び膨潤性マイカなどが挙げられる。層状珪酸塩

形状異方性効果＝薄片状結晶の側面の面積／薄片状結晶の主面の面積…式(1)

なお、式(1)における薄片状結晶の側面及び主面とは、図1に模式的に示す層状珪酸塩における薄片状結晶1の側面A及び主面Bをいうものとする。

【0015】本発明で用いられる層状珪酸塩の陽イオン交換容量は特に限定されないが、50～200ミリ当量／100gの範囲が好ましい。50ミリ当量／100g未満の場合には、薄片状結晶間にイオン交換によりインターカレートされるカチオン系界面活性剤の量が少なくなり、層間が十分に非極性化されない場合があり、200ミリ当量／100gを超えると、層状珪酸塩の層間の結合力が強固となり、薄片状結晶をデラミネートすることが困難となることがある。

【0016】本発明では、広角X線回折測定法により測定された(001)面の平均層間距離が3 nm以上であり、5層以下に分散している層状珪酸塩が用いられる。平均層間距離が3 nm以上であり、かつ5層以下に分散していることにより、本発明に係る生分解性樹脂組成物からなる材料の機械物性が良好となり、かつその分解酵素、微生物または水分などによる生分解性を遅延させる効果が得られる。

【0017】なお、本明細書において、層状珪酸塩の平均層間距離は、微細薄片状結晶を層とした場合の平均の層間距離である。本明細書における層状珪酸塩の平均層間距離は、広角X線回折測定装置(理学社製、品番：RINP1100)により材料中の層状珪酸塩の積層面の回折により得られる回折ピークの 2θ を測定し、下記のブラッグの回折式を用いて求められた値である。

【0018】 $\lambda = 2d \sin \theta$

但し、 $\lambda = 1.54$ 、 d は層状珪酸塩の面間隔すなわち層間距離、 θ は回折角を示す。

【0019】また、層状珪酸塩における薄片状結晶すなわち層の剥離状態については、透過型電子顕微鏡(日本電子社製、品番：JEM-1200EX 11)を用いて透過型電子顕微鏡写真により複合材料中の層状珪酸塩の剥離状態を観察することにより求められる。

【0020】また、上記平均層間距離が、3 nm以上であり、かつ5層以下に分散している状態は、層状珪酸塩の微細薄片状結晶の一部または全てが分散していることを意味し、層間の相互作用が弱まっていることを意味す

は、天然のものであってもよく、合成されたものであってもよい。

【0013】最終的に得られる生分解性樹脂組成物からなる材料の機械的強度や生分解の遅延を果たすための分解酵素バリエーション性を考慮すると、下記の式(1)で定義される形状異方性効果が大きい、モンモリロナイト及び膨潤性マイカが特に好ましい。

【0014】

る。より好ましくは、平均層間距離が3 nm以上でありかつ単層に分散していることが望ましい。

【0021】さらに、層状珪酸塩の平均層間距離が6 nm以上である場合には、本発明の生分解性樹脂組成物からなる材料の機械物性がより一層高められ、かつ分解酵素、微生物などによる生分解性遅延効果がより一層大きくなる。平均層間距離が6 nm以上であると、層状珪酸塩の結晶薄片が層毎に分離し、層状珪酸塩における層間の相互作用がほとんど無視し得るほど小さくなる。従って、層状珪酸塩を構成している微細結晶薄片が樹脂中により一層分散されることになる。層状珪酸塩の分散状態としては、層状珪酸塩の10体積%以上が5層以下に分散していることが好ましく、20体積%以上が5層以下に分散していることがより好ましい。

【0022】生分解性樹脂組成物中における層状珪酸塩の薄片状結晶の積層数が5層以下となるように薄片状結晶が分散していれば、本発明に従って、生分解性樹脂組成物からなる材料の機械的強度が高められ、かつ生分解速度が適度に遅延されるという効果が得られるが、3層以下に分散していればより好ましく、さらに、前述したように単層に分散していることがさらに望ましい。

【0023】本発明においては、好ましくは、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオンにより前処理された層状珪酸塩が用いられ、かつ該層状珪酸塩の結晶側面の水酸基は、好ましくは、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子末端に有する化学物質で化学修飾されている。

【0024】上記炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオンによる前処理を行うための化合物は、特に限定されるものではないが、第1級、第2級、第3級及び第4級の有機アンモニウム化合物がいずれも使用できる。好ましくは、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩などが挙げられ、特に好ましくは、炭素数8以上のアルキル鎖を有する4級アンモニウム塩が用いられる。炭素数が8以上のアルキル鎖を含有しない場合には、アルキルアンモニウムイオンの親水性が強く、層状珪酸塩の層間を十分に非極性化することが困難となる。

【0025】このような有機アンモニウム化合物としては、ヘキシルアンモニウム化合物、オクチルアンモニウ

ム化合物、デシルアンモニウム化合物、ドデシルアンモニウム化合物、テトラデシルアンモニウム化合物、ヘキサデシルアンモニウム化合物、オクタデシルアンモニウム化合物、ヘキシルトリメチルアンモニウム化合物、オクチルトリメチルアンモニウム化合物、デシルトリメチルアンモニウム化合物、ドデシルトリメチルアンモニウム化合物、テトラデシルトリメチルアンモニウム化合物、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム化合物、オクタデシルトリメチルアンモニウム化合物、ドデシルジメチルアンモニウム化合物、ドデシルメチルアンモニウム化合物、ジオクタデシルアンモニウム化合物、ジオクタデシルジメチルアンモニウム化合物などが挙げられる。

【0026】特に4級アンモニウム塩としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩（以下、DS DMと略記する場合がある）、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩等が挙げられる。これらの有機アンモニウム化合物は単独で使用してもよいが、2種以上を組み合わせ使用してもよく、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩（Dimethyl dihydrogenated tallow ammonium）のように数種のアシル鎖が混合したものでも構わない。

【0027】このような4級アンモニウム塩で処理された有機化層状珪酸塩としては、下記の商品が挙げられる。

サザンクレープロダクツ社製、商品名：Cloisite 10A…Dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, quaternary ammonium chlorideで置換した有機変性モンモリロナイト

サザンクレープロダクツ社製、商品名：Cloisite 30B…methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium chlorideで置換した有機変性モンモリロナイト

サザンクレープロダクツ社製、商品名：Cloisite 93A…methyl, dihydrogenated tallow, ternary ammonium hydrogen sulfateで置換した有機変性モンモリロナイト

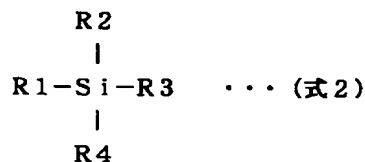
また、上記「水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基」は、特に限定されないが、少なくとも水酸基との化学親和性を有する官能基であることが必要であり、アルコキシ基、アルコキシシル基、エポキシ基、カルボキシシル基、水酸基、無水マレイン酸基、イソシアネート基、アルデヒド基などが好ましく用いられる。

【0028】上記水酸基との化学結合性もしくは化学親

和性を有する官能基を分子末端に有する化学物質は、化合物、オリゴマーまたはポリマーなどのいずれであってよい。このような化学物質としては、例えば、上記の官能基を含むシラン化合物、チタネート化合物、グリシジル化合物、カルボン酸類またはアルコール類などが挙げられる。好ましくは、アルコキシシル基を有する化学物質が用いられる。アルコキシシル基を含有する化合物としては、例えば、シランカップリング剤が挙げられ、下記の一般式（2）で表わされる。

【0029】

【化1】



【0030】一般式（2）において、R1としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヘキシル、オクタデシル、炭素原子を12個以上有するアルキル基等が挙げられる。好ましくは、炭素原子を12個以上有するアルキル基が用いられる。すなわち、層状珪酸塩の結晶側面上の水酸基と反応または水素結合する上記化学物質は、非水溶性生分解性樹脂と混練される際に、樹脂の分子鎖と絡み合うことにより、結晶薄片を引き剥がす物理化学的発生点として作用する。従って、上記化学物質の分子量が大きくなると、分子鎖の絡み合いの効果が大きくなり、その結果、層状珪酸塩の薄片状結晶がさらに容易に剥離される。

【0031】また、上記R1中には、分子末端に、水酸基と化学結合性もしくは化学親和性を有する上記官能基以外に、反応性官能基を含んでもよい。このような反応性官能基としては、アミノプロピル基、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピル基、ビニル基などが挙げられる。また、上述した水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基もまた、この反応性官能基と同様に作用する。

【0032】上記反応性官能基と反応する適当な試薬と、上記反応性官能基を有するシランカップリング剤をまたは該シランカップリング剤で前処理された層状珪酸塩とを反応させることにより、置換基R1を鎖延長することができ、それによって分子鎖の上記絡み合いの効果がさらに高められ、層状珪酸塩の各薄片状結晶が一層容易に剥離されることになる。反応性官能基と反応させる上記試薬については特に限定されない。また、マトリックス樹脂として使用される非水溶性生分解性樹脂と、上記化学物質中の反応性官能基とを直接反応させることにより、置換基R1の鎖延長を果たしてもよい。

【0033】上記反応性官能基としては、特に、ビニル基、アミノ基またはエポキシ基が好適に用いられる。この場合、アミノ基やエポキシ基は、上記「水酸基と化学

結合性もしくは化学親和性を有する官能基」としても作用する。

【0034】反応性官能基としてビニル基を用いた場合には、ビニル基を有する試薬やアルキル基との間で、熱、ラジカル開始剤、紫外線もしくは電子線などにより、簡便に化学結合を形成することができる。また、反応性官能基としてアミノ基を用いた場合には、イソシアネート基、無水マレイン基、カルボキシル基、またはカルボニル基を有する試薬との間で、熱、酸、塩基等の使用により、化学結合を簡便に形成することができる。反応性官能基としてエポキシ基を用いた場合には、水酸基を有する試薬と反応させることにより、熱、酸または塩基などを用いることにより、化学結合を容易に形成することができる。

【0035】前述した一般式(2)において、R2、R3及びR4は、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を有しなくてもよく、その場合、R2、R3及びR4については、特に限定されないが、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。

【0036】上記水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子末端に有する化学物質の具体的な例としては、上述した一般式(2)で表わされるシランカップリング剤、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(βメトキシエトキシ)シラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

【0037】本発明においては、層状珪酸塩としては、有機化層状珪酸塩が好適に用いられる。有機化層状珪酸塩とは、層状珪酸塩の層間が上述した炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオンで前処理された層状珪酸塩である。

【0038】一般に層状珪酸塩(1)の結晶薄片は、例えば、図2に示すモンモリロナイトの様に、珪素等のイオンの回りに4つの酸素イオンが配位した4面体(11)、またはアルミニウム等のイオンの回りに6つの酸素イオンまたは水酸基イオンが配位した8面体(12)から構成され、各々の結晶薄片は、主面の上に配列しているナトリウムやカルシウム等のイオンによりイオン結合力により結びつけられている。

【0039】上記層状珪酸塩では、層間のナトリウムイオンやカルシウムイオンを例えば、アルキルアンモニウム塩等の様なカチオン性界面活性剤とイオンイオン交換することが可能である。該アルキルアンモニウム塩として、例えば、ジステアリルジメチルアンモニウム塩等の非極性の高いカチオン種を用いることにより、結晶主面(B)は非極性化され、非極性ポリマーに中における層状珪酸塩の分散性は比較的改善される。

【0040】しかしながら、結晶側面(A)上に存在する水酸基は上記イオン交換後も極性サイトとして残存しておりこれが、有機化層状珪酸塩が非極性ポリマー中に均一分散し得ない一因でもある。本発明においては、結晶側面(A)上に存在する水酸基を、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子の末端に有する化学物質にて化学修飾するので、非水溶性生分解性樹脂と層状珪酸塩の相溶性は著しく改善され、層状珪酸塩をポリマー中に容易に均一分散することが可能となる。

【0041】また、結晶側面(A)上の水酸基と反応または水素結合する上記化学物質は、非水溶性生分解性樹脂と混練を行なう際に樹脂の分子鎖と絡み合うことにより、結晶薄片を引き剥がす物理化学発生点として作用する。すなわち、結晶薄片を引き剥がす(＝デラミネート)ための応力は、上記化学物質が層状珪酸塩(B)上に存在する場合に比較してはるかに小さくてすむ。

【0042】一般に層状珪酸塩の結晶薄片がポリマー中に分散すればするほど、非水溶性生分解性樹脂と層状珪酸塩との複合材料の弾性率は著しく向上する。この現象は、層状珪酸塩と樹脂との界面の面積が、結晶薄片の分散の向上に伴い増大することにより説明することができる。すなわち、ポリマーと無機結晶との接着面においてポリマーの分子運動が拘束されることにより、ポリマー弾性率等の力学強度が増大するため、結晶薄片の分散割合が向上するほど、効率的にポリマー強度を増大させることができる。

【0043】本発明において用いられる非水溶性生分解性樹脂としては、脂肪族ポリエステル、ポリアミノ酸、ポリアミド/ポリエステル共重合体、ポリペプチド、リグニン、及びセルロースからなる群から選択した少なくとも1種またはこれらの誘導体が挙げられる。より具体的には、脂肪族ポリエステルとしては、グリコールと脂肪族ジカルボン酸との重縮合などにより得られるポリエ

チレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンオキザレート、ポリブチレンオキザレート、ポリネオペンチルオキザレート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケート、ポリヘキサメチレンセバケートなどが挙げられる。これらは複数種用いられてもよく、あるいは2種以上の共重合体であってもよい。また、これらを主成分とするものであれば、非水溶性生分解性樹脂には、他の成分、例えば、芳香族ジカルボン酸や多官能性の水酸基及びカルボン酸などが含まれていてもよい。

【0044】また、ポリグリコール酸やポリ乳酸などのようなポリ(α -ヒドロキシ酸)もしくはこれらの共重合体、ポリ(ϵ -カプロラクトン)やポリ(β -プロピオラクトン)のようなポリ(ω -ヒドロキシアルカノエイト)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシバリレート)、ポリ(3-ヒドロキシカブレート)、ポリ(3-ヒドロキシヘプタノエート)、ポリ(3-ヒドロキシオクタノエート)のようなポリ(β -ヒドロキシアルカノエート)とポリ(4-ヒドロキシブチレート)などの脂肪族ポリエステルを用いてもよい。

【0045】市販の脂肪族ポリエステルとしては、ラクティ(島津製作所製)、レイシア(三井化学社製)、ネイチャーワークス(Nature-Works)(カーギルダウ社製)、テラマック(ユニチカ社製)、ピオノーレ(昭和高分子社製)、エコフレックス(ecoflex)(BASF社製)、ピオマックス(Biomax)(du Point社製)、イースタビオ(EasterBio)(イーストマンケミカル社製)、エンポール(Enpole)(Ire Chemical社製)、セルグリーン(ダイセル社製)、ルナーレ(日本触媒社製)、ピオグリーン(三菱ガス化学社製)などが挙げられる。ポリアミドとしては、ポリアスパラギン酸、ポリγ-グルタミン酸、ポリ(ϵ -リジン)などのポリアミノ酸、セルロース類としては、バクテリアセルロース、酢酸セルロース、などが挙げられ、また、キチン、キトサン、 β -1, 3-グルタンやカゼインコラーゲン、大豆タンパクまたは小麦タンパクなどの天然タンパク質が挙げられる。

【0046】本発明に係る生分解性樹脂組成物では、上述非水溶性生分解性樹脂100重量部に対し、層状珪酸塩が0.1~50重量部の割合で配合される。層状珪酸塩の配合割合が0.1重量部未満では、生分解性樹脂組成物からなる材料における機械的強度を高める効果が十分でなく、50重量部を超えると、生分解性が過度に低下する。

【0047】なお、本発明の生分解性樹脂組成物には、その他適宜添加剤が添加されていてもよい。添加剤とし

ては、酸化防止剤、耐光剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤などが挙げられる。また、結晶核剤となる添加剤を少量添加し、結晶を微細化し、物性を均一化してもよい。

【0048】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施例及び比較例を挙げることにより、本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【使用した原材料】

(1) 層状珪酸塩

比較例として層間イオンをカチオン系界面活性剤で交換していない層状珪酸塩として、以下に示す鉱物を用いた。

【0049】・モンモリロナイト：サザンクレープロダクツ社製、品番：Cloisite Na⁺
層間イオンを交換した有機化層状珪酸塩として、以下に示す鉱物を用いた。

・4級アンモニウム塩処理モンモリロナイト

サザンクレープロダクツ社製、商品名：Cloisite 93A-methyl, dihydrogenated tallow, ternary ammonium hydrogen sulfateで置換した有機変性モンモリロナイト

・膨潤性マイカ：コープケミカル製膨潤性マイカ(商品名：ME-100)

【0050】(2) 結晶側面(A)を修飾する化学組成物

結晶側面(A)を修飾する化学組成物として以下の各組成物を用いた。

・アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製、試薬)

・オクタデシルトリメトキシシラン(信越化学社製、試薬)

・メタクリロキシトリメトキシシラン(信越化学社製、試薬)

・ビニルトリメトキシシラン(信越化学社製、試薬)

・γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製、試薬)

・両末端アルコキシシリルポリイソブチレン(重量平均分子量2万、鐘淵化学社製、商品名：エピオン)

【0051】(3) 非水溶性生分解性樹脂

・ポリブチレンサクシネート/アジペート(Ire Chemical社製、商品名：Enpol)

・ポリ乳酸(島津製作所製、商品名：ラクティ)

【0052】(4) 過酸化物

メタクリロキシメトキシシラン、あるいはビニルトリメトキシシランに含有される不飽和結合を非水溶性生分解性樹脂に対してグラフト反応させることを目的として、下記の過酸化物を用いた。

・2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン (日本油脂社製 商品名: パーヘキサ25B、半減期1分の温度180℃)

【0053】(5) 反応性試薬

アミノプロピルトリメトキシシラン (信越化学社製、試薬) で処理された層状珪酸に対して化学反応をさせる試薬として、以下の化合物を使用した。

- ・ステアリルアルコール (和光純薬社製、試薬)
- ・エピクロロヒドリン (和光純薬社製、試薬)

【0054】(6) 分散スラリー調製用有機溶媒

従来技術との比較に用いる溶媒として以下の有機溶媒を用いた。有機スラリーの層間に含浸し、層間距離を拡張する目的で用いられるものである。

- ・キシレン (和光純薬社製、試薬)

【0055】〔結晶側面 (A) の処理方法〕以下に示す方法により、処理粉末A～F及び未処理粉末を調製した。

処理粉末A: 有機変性モンモリロナイト Cloisite 93A 500g をヘンシェルミキサー中で攪拌しながら、アミノプロピルトリエトキシシランの2重量%水溶液100gを3分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに10分間の攪拌を行なった。該処理粉末を70℃に温度調節された減圧乾燥機中に保持し、8時間乾燥を行なった粉末を、処理粉末Aとした。

【0056】処理粉末B: 上記処理粉末Aの作成方法のうち、アミノプロピルトリメトキシシランの代わりにオクタデシルトリメトキシシランを用いて、処理粉末Bを調製した。

【0057】処理粉末C: 上記処理粉末Aの作製方法のうち、アミノプロピルトリメトキシシランの代わりにメタクリロキシトリメトキシシランを用いて、処理粉末Cを調製した。

【0058】処理粉末C-2: 上記処理粉末Aの作製方法のうち、アミノプロピルトリメトキシシランの代わりにビニルトリメトキシシランを用いて、処理粉末C-2を調製した。

【0059】処理粉末C-3: 上記処理粉末Aの作製方法のうち、アミノプロピルトリメトキシシランの代わりにグリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いて、処理粉末C-3を調製した。

【0060】処理粉末C-4: 上記処理粉末Aの作製方法のうち、アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに両末端アルコキシシリルポリイソブチレンを用いて、処理粉末C-4を調製した。

【0061】処理粉末D: 上記処理粉末Aの作成方法のうち、有機変性モンモリロナイトの代わりに有機化膨潤性マイカを用いて、処理粉末Dを調製した。

処理粉末E: 上記処理粉末Aの作成方法のうち、有機変性モンモリロナイトの代わりにモンモリロナイト (Cloisite Na⁺) を用いて、処理粉末Eを調製した。

【0062】処理粉末F: 上記処理粉末Aの作成方法のうち、有機変性モンモリロナイトの代わりにモンモリロナイト (Cloisite Na⁺) を用いて、さらにアミノプロピルトリメトキシシランの代わりにオクタデシルトリメトキシシランを用いて、処理粉末Fを調製した。

【0063】未処理粉末: 有機変性モンモリロナイトを用いた。

処理粉末C-3とエピクロロヒドリンとの反応: グリシドキシプロピルトリメトキシシランの5倍量のエピクロロヒドリンを反応させた。

【0064】処理粉末Aとエピクロロヒドリンとステアリルアルコールの反応: アミノプロピルトリメトキシシランとエピクロロヒドリンを反応させた後に、さらにステアリルアルコールを加えて反応させた。

【0065】〔評価用サンプル作成方法〕日本製鋼所製小型押出機 (TEX30) 中に、樹脂と上記各処理粉末が重量比で92.7/7.7となるようにフィードし、設定温度130℃にて熔融混練し、押し出されたストランドをペレタイザーにてペレット化した。得られたペレットを150℃に温度調節した熱プレスし、厚さ2mmまたは厚さ100μmの板状物を成形した。なお、投入物が液体の場合には、プランジャーポンプやギヤポンプを用いて、押出機途中から所定の混合割合となるように投入した。

【0066】〔サンプル評価法〕

(曲げ弾性率) 上記2mm厚の板状物から試験片を切り出し、JIS K7207に規定されている方法にて、テンシロン試験機を用いて測定した。

【0067】(生分解性) 上記2mm厚の板状物をカッターによって1mm角程度にカットし、JIS K6950に準じて酸素消費量測定により分解率を算出した。測定装置としては大倉電気製クーロメーターOM3001A型を使用した。

【0068】(実施例1～11及び比較例1～9) 上記非水溶性生分解性樹脂、及び各種処理粉末を下記の表1に示すように用い、上記サンプル作成方法に従って、生分解性樹脂組成物サンプルを作成した。このようにして得られた実施例1～11及び比較例1～9の各サンプルにつき、上記サンプル評価法に従って評価した。結果を下記の表2に示す。

【0069】

【表1】

	非水溶性生分解性樹脂	クレー	クレー末端処理
実施例	1 ポリブチレンサクシネート/アジペート	有機変性モンモリロナイト	処理粉末 A
	2	有機変性モンモリロナイト	処理粉末 B
	3	有機変性モンモリロナイト	処理粉末 C-1
	4	有機変性モンモリロナイト	処理粉末 C-2
	5	有機変性モンモリロナイト	処理粉末 C-3
	6	有機変性モンモリロナイト	処理粉末 C-4
	7	有機化膨潤性マイ	処理粉末 D
	8	モンモリロナイト	処理粉末 E
	9	モンモリロナイト	処理粉末 F
	10 ポリ乳酸	有機変性モンモリロナイト	処理粉末 A
	11 ポリカプロラクトン	有機変性モンモリロナイト	処理粉末 A
比較例	1 ポリブチレンサクシネート/アジペート	なし	—
	2 ポリブチレンサクシネート/アジペート	モンモリロナイト	なし
	3 ポリブチレンサクシネート/アジペート	有機変性モンモリロナイト	なし
	4 ポリカプロラクトン	なし	—
	5 ポリカプロラクトン	モンモリロナイト	なし
	6 ポリカプロラクトン	有機変性モンモリロナイト	なし
	7 ポリ乳酸	なし	—
	8 ポリ乳酸	モンモリロナイト	なし
	9 ポリ乳酸	有機変性モンモリロナイト	なし

【0070】

【表2】

		曲げ弾性率	生分解率 %		層間距離	5層以下の層剥離
		Gpa	3ヶ月	6ヶ月	nm	
実施例	1	1.3	25	92	6	あり
	2	1.4	25	92	6	あり
	3	1.9	27	91	6	あり
	4	2.0	23	94	6	あり
	5	2.2	21	90	6	あり
	6	1.9	24	94	6	あり
	7	2.1	24	91	6	あり
	8	1.4	34	94	3.1	あり
	9	1.2	32	93	3.2	あり
	10	3.4	15	78	6	あり
	11	1.2	43	97	6	あり
比較例	1	0.6	58	93	2.4	なし
	2	0.3	63	94	2.4	なし
	3	0.8	65	90	3.0	なし
	4	0.4	83	98	2.4	なし
	5	0.3	89	99	2.4	なし
	6	0.6	87	95	3.2	なし
	7	2.8	35	73	2.4	なし
	8	2.1	48	78	2.4	なし
	9	2.4	53	81	3.0	なし

【0071】比較例1は生分解性樹脂単独で押出を行ったサンプルについて物性を評価したものである。樹脂単独押出品では曲げ弾性率が0.6 Gpa、3ヶ月後の生分解率は38%であった。

【0072】また、比較例2ではカチオン系界面活性剤で処理しないクレーを使用した。この場合、調整されたサンプルのクレーの分散は不十分であり、X線回折によるクレーの平均層間距離は2.4 nmで、透過電子顕微鏡観察でも層は剥離分散していなかった。また、曲げ弾性率は0.3 Gpaと樹脂単独よりも悪化し、生分解率は63%で、樹脂単独よりも分解が早くなった。

【0073】これに比べて、比較例3に示すように、カ

チオン系界面活性剤のみで有機処理を行った層状珪酸塩を用いる場合には、クレーの平均層間距離は3 nmであったが、層剥離はしていなかった。また、曲げ弾性率が0.8 Gpaと樹脂単独よりやや改善されるものの、生分解率は65%とさらに早くなった。

【0074】これに対して、実施例1～7に示すように、結晶側面(A)を修飾する化学組成物を用いた場合、いずれも平均層間距離が3 nm以上あり、層の剥離も一部もしくは全部が5層以下に分散していた。曲げ弾性率はいずれも単独の生分解性樹脂単独に対して2倍以上、3ヶ月後の生分解率は20～30%と生分解性樹脂単独に対し1/2以下で分解性が遅延されていた。ま

た、未処理のクレー単独を分散させた場合と比べても曲げ弾性率は1.5倍以上、3ヶ月後の分解性は遅延されていた。しかし6ヶ月後の分解率はすべて90%以上とほぼ完全に分解し、最終の生分解には問題ないことが確認された。

【0075】これは結晶側面(A)を修飾する化学組成物の末端の不飽和結合が非水溶性生分解性樹脂主鎖と化学結合することにより、層状珪酸塩の結晶薄片を引き剥がす効果によって、結晶薄片の分散がより進行し、これによって樹脂の結晶効果とクレーによる酵素/微生物に対するバリアー効果により生分解速度が低下したものと考えられる。また、実施例3は層状珪酸塩を処理する化学組成物を高分子量化することで層状珪酸塩の結晶薄片を引き剥がす効果を高めることを狙ったものであるが、高い曲げ弾性率及び生分解性速度の低下が観測され、最終の生分解率にも問題がないことが確認された。

【0076】また、実施例7に示すように形状異方性の高い層状珪酸塩(膨潤性マイカ)を用いる場合には、さらに物性向上効果が高いことがわかる。

【0077】

【発明の効果】本発明に係る生分解性樹脂組成物では、

非水溶性分解性樹脂100重量部と、層状珪酸塩0.1~50重量部とを含む、層状珪酸塩が広角X線回折測定法により測定された(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ一部もしくは全部が5層以下に分散されているので、該生分解性樹脂組成物からなる材料は、機械的強度に優れ、かつ十分な耐久性を有し、生分解され得る。

【0078】特に、層状珪酸塩の結晶側面の水酸基が、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子末端に有する化学物質で化学修飾されている場合には、非水溶性生分解性樹脂の弾性率が著しく高められるとともに、生分解速度が遅延され、長期間の耐久性を発現し得る生分解性樹脂組成物からなる材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】層状珪酸塩の構造を模式的に示す図。

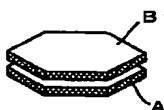
【図2】層状珪酸塩の一例としてのモンモリロナイトを模式的に示す図。

【符号の説明】

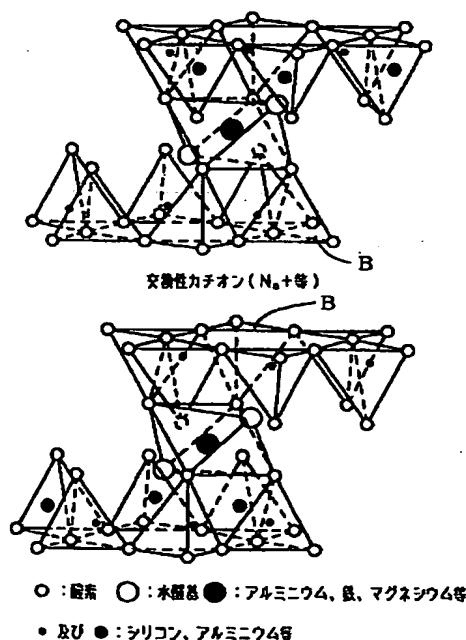
A…結晶側面

B…結晶主面

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.